

PRODUCTION OF (METH)ACRYLIC POLYMER HAVING TERMINAL FUNCTIONAL GROUP

Publication number: JP9272714 (A)

Publication date: 1997-10-21

Inventor(s): KUSAKABE MASATO; KITANO KENICHI

Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:






- international: *C08L83/04; C08F8/00; C08F8/26; C08F8/42; C08F20/10; C08F20/12; C08F299/00; C08L83/07; C08L83/00; C08F8/00; C08F20/00; C08F299/00; (IPC1-7): C08F20/12; C08F8/00; C08F8/42; C08F299/00; C08L83/04*

- European: C08F8/26; C08F8/42

Application number: JP19960326475 19961206

Priority number(s): JP19960326475 19961206; JP19960022233 19960208

Also published as:

 JP3806475 (B2)
 EP0789036 (A2)
 EP0789036 (A3)
 EP0789036 (B1)
 US5986014 (A)

Abstract of JP 9272714 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a (meth)acrylic polymer having a large amount of terminal crosslinkable functional groups such as alkenyl or crosslinkable silyl groups and to provide a curable composition comprising the same. **SOLUTION:** An initiator comprising an organic halide or halogenated sulfonyl compound and a catalyst comprising a metal complex having as the central metal an element belonging to Group 8, 9, 10, or 11 or the Periodic Table are used for polymerization to obtain a (meth)acrylic polymer having a terminal structure represented by the formula $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}\&\text{lt;1}\&\text{gt;})(\text{CO}_2\text{R}\&\text{lt;2}\&\text{gt;})(\text{X})$ ($\text{R}\&\text{lt;1}\&\text{gt;}$ is hydrogen or methyl; $\text{R}\&\text{lt;2}\&\text{gt;}$ is a 1-20C alkyl, aryl, or aralkyl; and X is chloride, bromine, or iodine). The halogen atoms of the polymer are replaced with substituents each having an alkenyl or crosslinkable silyl group to obtain the target polymer.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

【物件名】

刊行物 1

【添付書類】

2 |  146

刊行物 1

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272714

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08F 8/00	MFX		C08F 8/00	MFX
8/42	MHU		8/42	MHU
299/00	MRN		299/00	MRN
C08L 83/04	LRN		C08L 83/04	LRN
// C08F 20/12	MLY	7824-4J	C08F 20/12	MLY
審査請求 未請求 請求項の数21 OL (全 21 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-326475

(22) 出願日 平成8年(1996)12月6日

(31) 優先権主張番号 特願平8-22233

(32) 優先日 平8(1996)2月8日

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 日下部 正人

神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘淵化

学工業総合 研究所神戸研究所内

(72) 発明者 北野 健一

神戸市兵庫区吉田町1丁目2-80 鐘淵化

学工業総合 研究所神戸研究所内

(54) 【発明の名称】 末端に官能基を有する (メタ) アクリル系重合体の

製造方法

(57) 【要約】

【課題】 末端にアルケニル基あるいは架橋性シリル基などの架橋性官能基を高い官能化率で有する (メタ) アクリル系重合体の製造法、ならびにそれらを用いた硬化性組成物を提供すること。

【解決手段】 有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって得られる、一般式1で示す末端構造を有する (メタ) アクリル系重合体のハロゲンをアルケニル基含有置換基、あるいは架橋性シリル基を有する置換基に変換することにより、該重合体を得る。

$$-CH_2-C(R^1)(CO_2R^2)(X) \quad (1)$$

(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数が1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

(2)

特開平09-272714

1

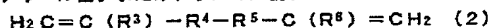
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって得られる、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換することを特徴とする、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。



(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数が1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、



(式中、 R^3 、 R^6 は水素またはメチル、 R^4 は-C(O)-O- (エステル基)、またはo-, m-, p-フェニレン基、 R^5 は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

【請求項4】一般式1で示す末端構造を有する(メタ)

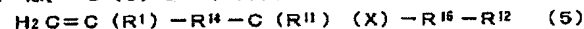


(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は水素、または炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基で互いに同じでも異なってもよい。 R^{10} は、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基)

【請求項6】開始剤である有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が、アルケニル基を有するハ



(式中、 R^1 は水素、またはメチル基、 R^{11} 、 R^{12} は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、または他端において相互に連結したものの、 R^{13} は、-C(O)-O- (エステル



(式中、 R^1 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 X は上記と同じ、 R^{15} は、直接結合、-C(O)-O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基)

【請求項8】請求項6または7の方法により、片末端にアルケニル基、他の末端に一般式1で示される構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに一般式1のハロゲンを置換することのできる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングすることを経験とする、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項9】一般式1のハロゲン末端どうしのカップリング反応を、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物からなる群より選ばれる化合物を用いて行うことを特徴とする請求項8記載の製造方法。

【請求項10】(A) 請求項1~9のいずれかの方法で

Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

【請求項2】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させることを特徴とする、請求項1記載の製造方法。

【請求項3】重合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物が一般式2で示される化合物である請求項2記載の製造方法。

アクリル系重合体に、アルケニル基を有する有機金属化合物を反応させることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項5】アルケニル基を有する有機金属化合物が一般式3で示される有機錫化合物であることを特徴とする請求項4記載の製造方法。

ロゲン化物であることを特徴とする請求項1~5記載の製造方法。

【請求項7】アルケニル基を有するハロゲン化物が一般式4、または5で示される化合物である請求項6記載の製造方法。

基)、-C(O)- (ケト基)、またはo-, m-, p-フェニレン基、 R^{14} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

得られる末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、(B) ヒドロシリル基含有化合物、を含有する硬化性組成物。

【請求項11】(A) 成分の末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の分子量が500~50000の範囲にある請求項10記載の硬化性組成物。

【請求項12】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって得られる、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを、架橋性シリル基含有置換基に変換することを経験とする、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項13】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって一般式1で示す(メタ)

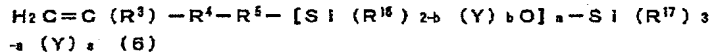
50

(3)

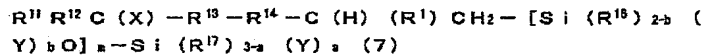
特開平09-272714

3

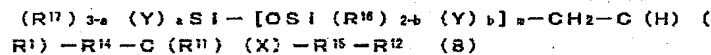
アクリル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させることを特徴とする、請求項12記載の製造方法。



(式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は、一般式2における R^3 、 R^4 、 R^5 と同じ、 R^{16} および R^{17} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{16} または R^{17} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示し、 Y が2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。)



(式中、 R^1 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 X 、 Y は上記と同じ)



(式中、 R^1 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 X 、 Y は上記と同じ)

【請求項17】請求項15または16の方法により、片末端に架橋性シリル基、他の末端に一般式1で示される構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに一般式1のハロゲン置換することのできる、同一または異なる官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングすることを経験とする、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項18】一般式1のハロゲン末端どうしのカップリング反応を、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属塩化物からなる群より選ばれる化合物を用いて行うことを特徴とする請求項17記載の製造方法。

【請求項19】請求項1~9のいずれかの方法により得られる末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシランを付加させることを特徴とする、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法。

【請求項20】請求項12~19記載のいずれかの方法により得られる、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を主成分とする硬化性組成物。

【請求項21】末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の分子量が500~50000の範囲にある請求項20記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、末端に官能基、具体的には、アルケニル基あるいは架橋性シリル基を有す

4

【請求項14】重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物が、一般式6で示される化合物である請求項13記載の製造方法。

いてもよい。 a は0、1、2、または3を、また、 b は0、1、または2を示す。 m は0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)

10 【請求項15】開始剤である有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が架橋性シリル基を有するハロゲン化物である請求項12~14記載の製造方法。

【請求項16】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物が一般式7または8で示される化合物である請求項15記載の製造方法。

る(メタ)アクリル系重合体の製造方法、ならびに、該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に官能基を有する重合体は、そのものの単独、あるいは適当な硬化剤と組み合わせることによって架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。中でも末端にアルケニル基、あるいは架橋性シリル基を有する重合体はそれらの代表例である。末端にアルケニル基を有する重合体はヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いることにより、あるいは光反応を利用することにより架橋硬化する。また、架橋性シリル基を末端に有する重合体は、適当な縮合触媒の存在下、湿分を吸収することにより硬化物を与える。

【0003】このような、アルケニル基あるいは架橋性シリル基を末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリイソブチレンあるいはそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラク톤等のポリエステル系重合体等が例示され、主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上に例示した、イオン重合や縮重合で得られる重合体的一方で、ラジカル重合で得られるビニル系の重合体で末端に官能基を有するものは、まだほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候

50

(4)

特開平09-272714

5

性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体や炭化水素系重合体、あるいはポリエステル系重合体では得られない特性を有しており、アルケニル基や架橋性シリル基を側鎖に有するものは高耐候性の塗料等に利用されている。

【0005】アルケニル基あるいは架橋性シリル基を分子鎖末端に有する(メタ)アクリル系重合体を簡便な方法で得ることができれば、側鎖に架橋性基を有するものに比較して硬化物物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その製造法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。

【0006】特開平5-255415号公報には、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いる、両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が、また、特開平5-262808号公報には、ヒドロキシル基を有するジスルフィドを用いて、両末端にヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル系重合体を合成し、さらにヒドロキシル基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の合成法が開示されているが、これらの方法で両末端に確実にアルケニル基を導入することは容易ではない。一方、特開昭59-168014号公報には連鎖移動剤として、架橋性シリル基を有するジスルフィド化合物を用いた両末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造法が、また、特開昭61-133201号公報には架橋性シリル基を有するヒドロシラン、ハロゲン化シランを用いることによる、両末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造法が開示されているが、これらの方法においても、両末端に確実に架橋性シリル基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。末端に確実に官能基を導入するためには、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題である。

【0007】従って、本発明においては、末端にアルケニル基あるいは架橋性シリル基を、従来の方法に比較して高い比率で有する(メタ)アクリル系重合体の製造法ならびにそれらを用いた硬化性組成物を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題のうち、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって得られる、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換することにより得られる。

$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^1)(\text{CO}_2\text{R}^2)(\text{X})$ (1)

(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数が1~

6

20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

このような製造法の具体例としては、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって一般式1で示す構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基とそれ以外の少なくとも1つのアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる方法、あるいは、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体に、アルケニル基を有する有機金属化合物を反応させる方法、等が挙げられる。また、アルケニル基を有するハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いて、片末端にアルケニル基を有し、他の末端に式1の構造を有する(メタ)アクリル系の重合体を製造し、その末端のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換することによっても、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体を得ることができる。

【0009】このような方法で得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、(A)末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、および(B)ヒドロシリル基含有化合物、を含有する硬化性組成物に用いられる。末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって得られる、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを、架橋性シリル基含有置換基に変換することにより製造することができる。このような製造法の具体例としては、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる方法が挙げられる。また、架橋性シリル基を有するハロゲン化物を開始剤として用いて、片末端に架橋性シリル基を有し、他の末端に式1で示される構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらにその末端のハロゲンを架橋性シリル基含有置換基に変換することによっても得ることができる。

【0010】また、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシランを付加させることによっても製造することができる。このようにして得られる末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、硬化性組成物として用いることができる。

(5)

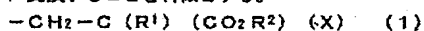
特開平09-272714

7

【0011】また、本発明で得られる末端に架橋性の官能基を有する(メタ)アクリル系重合体は、分子量分布が狭いという特徴も有する。

【0012】

【発明の実施の形態】まず、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造法は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって得られる、一般式1で示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換することを特徴とする。



(式中、 R^1 は水素またはメチル基、 R^2 は炭素数が1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

末端にハロゲンを有する(メタ)アクリル系重合体の製造法としては例えば、ハロゲン化物を連鎖移動剤(テロゲン)として用いる重合において、四塩化炭素や四臭化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等を用いる方法が利用されてきた。しかしこの方法では両末端にハロゲンを導入することは困難である。

【0013】この方法に対し、最近精力的に研究されているリビングラジカル重合を用いると、末端にハロゲンが高い比率で導入される(例えば、Matyjaszewskiら、J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 5614, Macromolecules 1995, 28, 7901, Science 1996, 272, 866, あるいはSawamotoら、Macromolecules 1995, 28, 1721を参照)。これらの方法はラジカル重合でありながら重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い($M_w/M_n=1.1\sim1.5$)重合体得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み比によって自由にコントロールすることができる。

【0014】このリビングラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物(例えば、 α 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物)、あるいはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。触媒としては、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体が用いられる。金属種としては特に1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄が好適である。具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアニ化第一銅、酸化第一銅、酢酸第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル、およびその誘導体、1, 10-フェナントロリン、およびその誘導体等の配位子が添加される。また、二価の塩化ルテニウムのトリストリ

8

フェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。この触媒を使用するときは、その活性を高めるためにトリアルコキシアリウム等のアルミニウム化合物が添加される。さらに、二価の塩化鉄のトリストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。

【0015】この重合法を用いて架橋性の(メタ)アクリル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。具体的に例示するならば、
 $o-, m-, p-XCH_2-C_6H_4-CH_2X, o-, m-, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-C(H)(X)CH_3, o-, m-, p-(CH_3)_2C(X)-C_6H_4-C(X)(CH_3)_2,$

(ただし、上の化学式中、 C_6H_4 はフェニレン基、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

$RO_2C-C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)-CO_2R, RO_2C-C(CH_3)(X)-C(H)_2-C(CH_3)(X)-CO_2R, RC(O)-C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)-C(O)R, RC(O)-C(CH_3)(X)-(CH_2)_n-C(CH_3)(X)-C(O)R,$

(式中、 R は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基、 n は0~20の整数、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

$XCH_2C(O)CH_2X, CH_3C(H)(X)C(O)C(H)(X)CH_3, (CH_3)_2C(X)C(O)C(X)(CH_3)_2, C_6H_5C(H)(X)-(CH_2)_n-C(H)(X)C_6H_5,$

(上の式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)

$XCH_2CO_2-(CH_2)_n-OCOCH_2X, CH_3C(H)(X)CO_2-(CH_2)_n-OCOC(H)(X)CH_3, (CH_3)_2C(X)CO_2-(CH_2)_n-OCOC(X)(CH_3)_2,$

(上の式中、 X は塩素、臭素、ヨウ素、 n は0~20の整数)

$XCH_2C(O)C(O)CH_2X, CH_3C(H)(X)C(O)C(O)C(H)(X)CH_3, (CH_3)_2C(X)C(O)C(O)C(X)(CH_3)_2, o-, m-, p-XCH_2CO_2-C_6H_4-OCOCH_2X, o-, m-, p-CH_3C(H)(X)CO_2-C_6H_4-OCOC(H)(X)CH_3, o-, m-, p-(CH_3)_2C(X)CO_2-C_6H_4-OCOC(X)(CH_3)_2, o-, m-, p-XSO_2-C_6H_4-SO_2X,$

(上の式中、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

等が挙げられる。

【0016】この重合において用いられる(メタ)アクリル系のモノマーとしては特に制約はなく、各種のもの

特開平09-272714

10

20

30

41

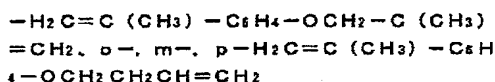
5

[illegible]

(7)

特開平09-272714

11



(ただし、上記化学式中、 C_6H_4 はフェニレン基を示す。)

が好ましい。

【0022】末端にアルケニル基を導入する方法としては、このほかに、式1で示される末端にハロゲンをも有する重合体に対し、アルケニル基をも有する各種の有機金属化合物を作用させて、ハロゲンを直接置換する方法を用



(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 は水素、または炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基で互いに同じでも異なってもよい。 R^{10} は、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基)

式3の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ(n-オクチル)錫、アリルトリ(シクロヘキシル)錫等が例示される。一般式3で示されるアルケニル基含有有機錫化合物は、一般式1の末端ハロゲンとラジカル機構で反応するので、(メタ)アクリル系モノマーの重合途中で添加してもよいし、一般式1の末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を一旦単離してからあらためて反応させてもよい。後者の場合、反応は加熱のみによっても進行するが、反応を促進させるためにアゾビスイソプロピロニトリル等のラジカル開始剤を加えてもよい。

【0024】アルケニル基を有する有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示される。末端ハロゲン基のアルケニル基への交換方法としては、さらに、ハロゲンを末端に有する(メタ)アクリル系重合体に対し、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてハロゲンをメタリ化し、しかる後に、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法を用いることも可能である。

【0025】金属単体としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛等が挙げられる。これらのうち、メタリ化された部分(エノレートアニオン)が他のエステル基を攻撃したり転移するような副反応が起こりにくいという点から亜鉛が特に好ましい。有機金属化合物の具体例としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、Grignard反応剤等の有機マグネシウム、有機アルミニウム、有機亜鉛化合物等が挙げられる。ハロゲンを効率的にメタリ化させるためには、有機リチウム、有機マグネシウムを用いるのが好ましい。

【0026】アルケニル基を有する求電子化合物としては各種のものを使用することができる。例えば、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、ア

12

いることもできる。このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機銅、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に式1のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機銅、有機銅化合物が好ましい。

【0023】アルケニル基を有する有機銅化合物としては、特に制限はないが、一般式3で示される化合物が好ましい。

アルケニル基を有するイソシアネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等である。これらのうち、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物を用いると、主鎖にヘテロ原子が導入されず、(メタ)アクリル系重合体の本来の特徴である耐候性が失われないので好ましい。

【0027】このような脱離基含有アルケニル化合物の中でも、反応性が高いという理由で、塩化ビニル、臭化ビニル、ヨウ化ビニル、塩化イソプロペニル、臭化イソプロペニル、ヨウ化イソプロペニル、塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル、3-クロロ-1-ブテン、3-ブロモ-1-ブテン、3-ヨード-1-ブテン、3-クロロ-2-メチル-1-ブテン、3-ブロモ-2-メチル-1-ブテン、3-ヨード-2-メチル-1-ブテン、アリルアセテート、3-アセトキシ-1-ブテン、3-アセトキシ-2-メチル-1-ブテン、塩化-4-ビニルベンジル、塩化-4-アリルベンジル、臭化-4-ビニルベンジル、臭化-4-アリルベンジルが好ましく、さらに入手が容易であるという点で塩化アリル、臭化アリル、ヨウ化アリル、アリルアセテートが特に好ましい。

【0028】式1の末端のハロゲンに対し、金属単体または有機金属化合物を作用させてメタリ化し、さらにアルケニル基含有求電子化合物を反応させることを特徴とする、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造方法において、好ましい反応剤の組み合わせは、金属として亜鉛を用い、求電子化合物として上記のような、脱離基を有するアルケニル基含有化合物を使用することである。この反応をより円滑に進めるために各種の触媒を使用することができる。そのような触媒としては、例えば、一価の銅化合物(例えば塩化銅、臭化銅)、二価の銅化合物(例えば銅アセチルアセトナート)、0価のNi化合物(例えば、テトラキストリフェニルホスフィンニッケル： $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$)、0価のPd化合物(例えば、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム： $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)等である。

【0029】末端にアルケニル基を導入する方法として、さらに、一般式1に示すような末端にハロゲンをも有する(メタ)アクリル系重合体の末端をヒドロキシル基

(8)

特開平09-272714

13

含有置換基に変換し、しかる後に、ヒドロキシ基の反応性を利用する方法が挙げられる。末端をヒドロキシ基含有置換基に変換する方法としては各種の反応を利用することが出来る。例えば、上記の重合法によって一般式1で示す末端を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法、一般式1で示すハロゲン末端を有する(メタ)アクリル系重合体に対し、金属単体または有機金属化合物を作用させてハロゲンを金属化し、アルデヒドあるいはケトン等のカルボニル化合物と反応させる方法、ハロゲンを水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物で直接置換する方法、ハロゲンをポリアルコールで置換する方法等である。

【0030】末端にヒドロキシ基を導入する方法としてはこの他に、水酸基を有するハロゲン化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合により、片末端に水酸基を有し他の末端に式1で示すハロゲンを有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、しかる後に、ハロゲン末端を上述した方法で水酸基含有置換基に変換する方法、さらにそれらハロゲンを置換することができる同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングする方法が挙げられる。



(式中、 R^1 は水素、またはメチル基、 R^{11} 、 R^{12} は水素、または、炭素数1~20の1価のアルキル基、アリール基、またはアラルキル、または他端において相互に連結したものの、 R^{13} は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^{14} は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいても良い、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

これらの化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基あるいはフェニル基と結合しており、炭素-ハロゲン結合が活性化されて重合が開始する。

【0034】置換基 R^{11} 、 R^{12} の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^{11} と R^{12} は他端において連結して環状骨格を形成していてもよく、そのような場合、 $-R^{11}-R^{12}-$ は例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、等が例示される。

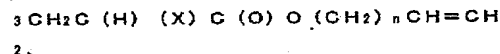
【0035】一般式4で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物の具体例としては、 $XCH_2C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $H_3CC(H)(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 $H_3CC_2C(X)C(O)O(CH_2)_nCH=CH_2$ 、 CH

14

【0031】このようにして得られた末端に水酸基を有する(メタ)アクリル系重合体にアルケニル基を導入する方法としては、例えば、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化合物とナトリウムメトキシドのような塩基を作用させる方法、アリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物を作用させる方法、(メタ)アクリル酸クロリドのようなアルケニル基含有酸ハロゲン化合物をピリジン等の塩基の存在下に反応させる方法、(メタ)アクリル酸のようなアルケニル基含有カルボン酸を脱水縮合触媒の存在下に反応させる方法等が挙げられる。

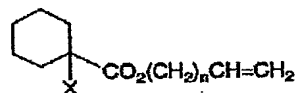
【0032】有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる(メタ)アクリル系重合体の製造法において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いれば、開始末端にアルケニル基を有し、停止末端が式1の構造を有する(メタ)アクリル系重合体を得られる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体を得ることができる。

【0033】アルケニル基を有する有機ハロゲン化合物としては特に制限はないが、例えば、一般式4に示す構造を有するものが例示される。

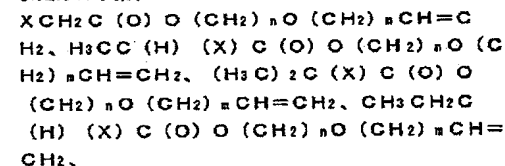


【0036】

【化1】

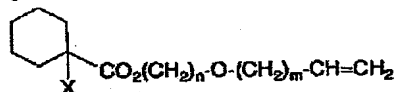


【0037】(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は0~20の整数)



【0038】

【化2】



【0039】(上記の各式において、 X は塩素、臭素、またはヨウ素、 n は1~20の整数、 m は0~20の整

(9)

特開平09-272714

15

数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=C
H₂, o, m, p-CH₃C(H) (X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C
(H) (X)-C₆H₄-(CH₂)_n-CH=CH₂

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H)

(X)-C₆H₄-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂, o, m, p-CH₃CH₂C(H) (X)-C₆H₄-
4-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=CH₂, o, m, p-CH₃C(H) (X)-C₆H₄-
H₂C=C(R^I)-R^{II}-O(R^{II})

(式中、R^I、R^{II}、R¹²、R¹⁴、Xは上記に同じ、R¹⁵は、直接結合、-C(O)-O- (エステル基)、-C(O)- (ケト基)、または、o-, m-, p-フェニレン基を表す)

R¹⁴は直接結合、または炭素数1~20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでも良い)であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化合物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、R¹⁵としてC(O)O基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R¹⁴が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、R¹⁵としてはC(O)O基、C(O)基、フェニレン基が好ましい。式5の化合物を具体的に例示するならば、

CH₂=CHCH₂X、CH₂=C(CH₃)CH₂X、C
H₂=CHC(H)(X)CH₃、CH₂=C(CH₃)C
(H)(X)CH₃、CH₂=CHC(H)(X)CH₃、
CH₂=CHC(H)(X)C₂H₅、CH₂=CHC
(H)(X)CH(CH₃)₂、CH₂=CHC(H)
(X)C₆H₅、CH₂=CHC(H)(X)CH₂C
H₅、

CH₂=CHCH₂C(H)(X)-CO₂R、CH₂=C
H(CH₂)₂C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH
(CH₂)₃C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CH(C
H₂)₃C(H)(X)-CO₂R、CH₂=CHCH₂C
(H)(X)-C₆H₅、CH₂=CH(CH₂)₂C
(H)(X)-C₆H₅、CH₂=CH(CH₂)₃C
(H)(X)-C₆H₅、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基)
等を挙げることができる。

16

O-(CH₂)_n-CH=CH₂、o, m, p-CH₃CH
₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-CH=C
H₂、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-
(CH₂)_m-CH=CH₂、

o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-O-(CH₂)_m-CH=CH₂、o, m, p-
CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)_n-
O-(CH₂)_m-CH=CH₂、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式5で示される化合物が挙げられる。

(X)-R¹⁵-R¹² (5)

【0040】アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、

o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-C₆H₄-
SO₂X、o-, m-, p-CH₂=CH-(CH₂)_n-
O-C₆H₄-SO₂X、

(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)

等である。

【0041】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって(メタ)アクリル系のモノマーを重合すると、片末端にアルケニル基を有し、他の末端には式1で示される構造を有する(メタ)アクリル系重合体を得られる。式1のハロゲン含有末端を、アルケニル基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体を得られる。そのような変換方法としては特に制限はなく、これまでに述べた方法をすべて用いることが可能である。

【0042】アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤として用いると、片末端がアルケニル基、他の末端が式1で示されるハロゲン末端である重合体を得られるが、この重合体の式1のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによっても、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体を得ることができる。

【0043】式1で示される末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリテオール、およびそれらの

50

(10)

特開平09-272714

17

塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これらの化合物を具体的に例示するならば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カデコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 α , α' -ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 α , α' -ジアミノ-p-キシレン、および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカル

18

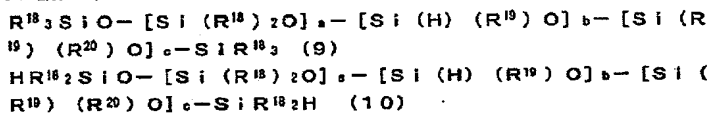
ボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸、および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、p-キシレン- α , α' -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、等である。

【0044】上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、tert-ブトキシナトリウム、tert-ブトキシカリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等が挙げられる。

【0045】上記の各種の方法で得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、これを主剤とする硬化性組成物にすることができる。この硬化性組成物は、(A)上記のいずれかの方法により得られる、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体、および(B)ヒドロシリル基含有化合物、を含有する硬化性組成物である。

【0046】(A)成分の末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体は単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いても良い。(A)成分の分子量としては特に制限はないが、500~50000の範囲にあるのが好ましい。500以下であると、(メタ)アクリル系重合体の本来の特性が発現されにくく、50000以上であると、非常に高粘度あるいは溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

【0047】(B)成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に制限はなく、各種のものを用いることができる。すなわち、一般式9または10で表される鎖状ポリシロキサン



(式中R¹⁸ およびR¹⁹ は炭素数1~6のアルキル基、ま 50 たは、フェニル基、R²⁰ は炭素数1~10のアルキル基

(11)

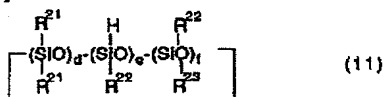
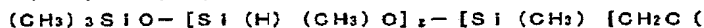
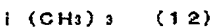
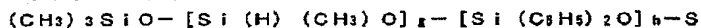
特開平09-272714

19

またはアルキル基、 a は $0 \leq a \leq 100$ 、 b は $2 \leq b \leq 100$ 、 c は $0 \leq c \leq 100$ の整数を示す)、一般式11で表される環状シロキサン

【0048】

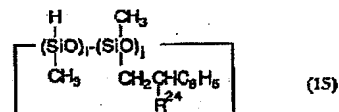
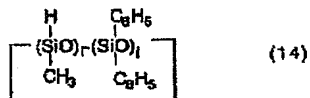
【化3】

【0049】(式中 R^{21} および R^{22} は炭素数1~6のア

(式中、 R^{24} は水素またはメチル基、 g は $2 \leq g \leq 100$ 、 h は $0 \leq h \leq 100$ の整数、 C_6H_5 はフェニル基を示す)

【0050】

【化4】



【0051】(式中、 R^{24} は水素、またはメチル基、 i は $2 \leq i \leq 10$ 、 j は $0 \leq j \leq 8$ 、かつ $3 \leq i+j \leq 10$ である整数、 C_6H_5 はフェニル基)

(B)成分の少なくとも2個以上のヒドロシリル基を有する硬化剤としてはさらに、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物に対し、式9~15に示し

20

ルキル基、または、フェニル基、 R^{23} は炭素数1~10のアルキル基またはアルキル基、 d は $0 \leq d \leq 8$ 、 e は $2 \leq e \leq 10$ 、 f は $0 \leq f \leq 8$ の整数を示し、かつ $3 \leq d+e+f \leq 10$ である)を用いることができる。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのシロキサンの中でも(メタ)アクリル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有する、一般式12、13で示される鎖状シロキサンや、一般式14、15で示される環状シロキサンが好ましい。

たヒドロシリル基含有化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。分子中に2個以上のアルケニル基を有する化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン等の炭化水素系化合物、O、O'-ジアルキルビスフェノールA、3,3'-ジアルキルビスフェノールA等のエーテル系化合物、ジアルキルフタレート、ジアルキルイソフタレート、トリアルキルトリメリテート、テトラアルキルピロメリテート等のエステル系化合物、ジエチレングリコールジアルキルカーボネート等のカーボネート系化合物が挙げられる。

【0052】式9~15に示した過剰量のヒドロシリル基含有化合物に対し、ヒドロシリル化触媒の存在下、上に挙げたアルケニル基含有化合物をゆっくり滴下することにより該化合物を得ることができる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたシロキサンの除去のしやすさ、さらには(A)成分の重合体への相溶性を考慮して、下記のもの好ましい。

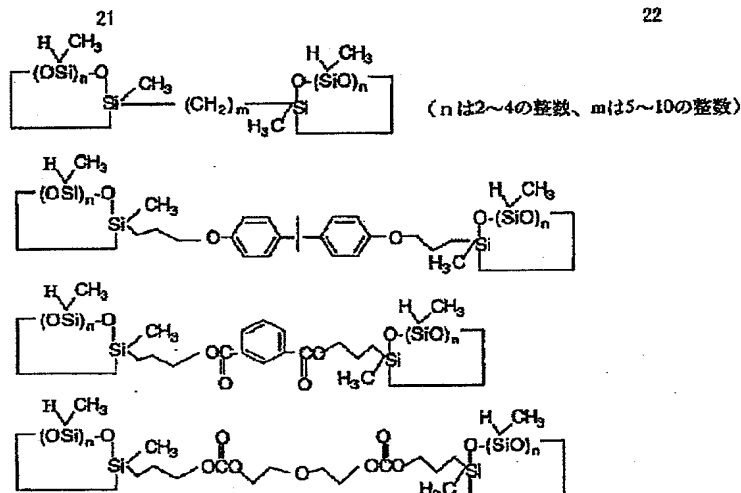
【0053】

【化5】

(12)

特開平09-272714

22



【0054】重合体(A)と硬化剤(B)は任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が5~0.2の範囲にあることが好ましく、さらに、2.5~0.4であることが特に好ましい。モル比が5以上になると硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラック、ポイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

【0055】重合体(A)と硬化剤(B)との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものをを用いることができる。例示するならば、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3-ヘキサン、ジクミルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシド、 α, α' -ビス(tert-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアシルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、m-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-tert-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

【0056】また、遷移金属触媒としては、例えば、白

金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、

(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 10^{-8} molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので 10^{-1} mol以上用いないのが好ましい。

【0057】本発明の2成分(A)、(B)、および必要に応じてヒドロシリル化触媒を混合し硬化させれば、発泡等の現象を伴うことなく、深部硬化性に優れた均一な硬化物が得られる。硬化条件については特に制限はないが、一般に $0^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で10秒~24時間硬化するのがよい。特に $80^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の高温では10秒~1時間程度の短時間で硬化するものも得られる。硬化物の性状は用いる(A)成分の重合体および(B)成分の硬化剤の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。本組成物から得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガasket、各種成形材料、人工大理石等である。

【0058】本発明の、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体は、末端にアルケニル基を有

(13)

特開平09-272714

23

する(メタ)アクリル系重合体の製造法と同様に、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法により得られる、一般式1で示す末端にハロゲンを有する(メタ)アクリル系重合体のハロゲンを変換することによって得ることができる。

【0059】そのような変換方法として、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる重合方法によって一般式1に示す末端構造を有する(メタ)アクリル系重合体を製造し、さらに、重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法が挙げられる。この方法は、末端にアルケニル基を有する(メタ)アクリル系重合体の製造法において例示した方法と同じ原理に基づくものである。この場合も、第2のモノマーは、第1の重合が終了して重合



(式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は、一般式2における R^3 、 R^4 、 R^5 と同じ、 R^{16} および R^{17} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{16} または R^{17} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0、1、2、または3を、また、bは0、1、または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)で示される化合物が挙げられる。 R^4 が $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ (エステル基)の場合は(メタ)アクリレート系の化合物であり、 R^4 がフェニレン基である場合はステレン系の化合物である。

【0061】上記Yで示される加水分解性基としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられ、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が特に好ましい。該加水分解性基や水酸基は1個のケイ素原子に1~3個の範囲で結合することができ、 $a+mb$ 、すなわち、加水分解性基の総和は、1~5の範囲が好ましい。加水分解性基や水酸基が反応性ケイ素基中に2個以上結合するときは、それらは同一であっても、異なってもよい。架橋性ケイ素化合物を構成するケイ素原子は、

24

体を単離してから、触媒とともに添加して、新たに反応させてもよいし、重合の途中で(in-situ)添加して反応させてもよい。後者の場合、第1の重合のモノマー転化率は高いほどよく、好ましくは80%以上である。80%以下であると、架橋性シリル基が分子末端ではなく、側鎖に分布し、硬化物の機械特性を損なうことになる。このような重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を有する化合物は全末端の数に対し、等量添加すれば原理的にすべての末端に架橋性シリル基が導入されるが、全末端に架橋性基を確実に導入するためには、過剰量、具体的には、末端の数に対し、1~5倍用いるのがよい。5倍以上用いると重合体の末端に高密度で架橋性基が導入されることになり、硬化物物性上好ましくない。

【0060】このような、重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ有する化合物としては特に制限はないが、具体的に例示するならば、一般式6

1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には20個程度までであってもよい。

【0062】一般式6における R^{16} や R^{17} の具体例としては、例えば、メチル基やエチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基、 R' がメチル基やフェニル基等である $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で示されるトリオルガノシリル基等が挙げられる。これらの中でも、加水分解性シリル基の反応性がマイルドで取扱いやすく、また、入手が容易であるという点で、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}(\text{H}_3))_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}(\text{H}_3))_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}(\text{H}_3))_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}(\text{H}_3))_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、

(上記の各式中、nは2~20の整数)

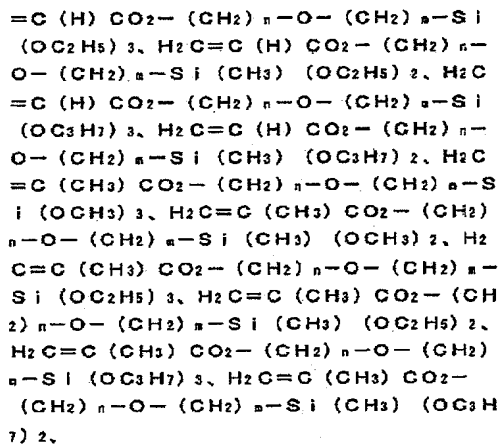
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{OC}(\text{H}_3))_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}(\text{H}_3))_2$ 、 H_2C

50

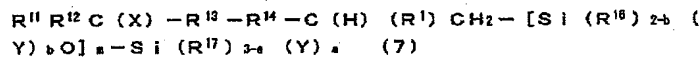
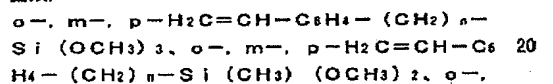
(14)

特開平09-272714

25

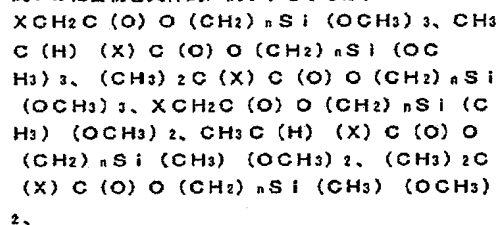


(上記の各式中、nは1~20の整数、mは2~20の整数)

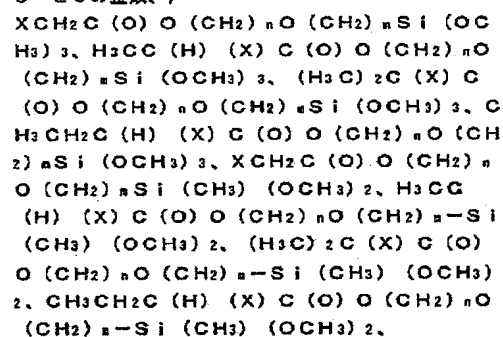


(式中、R¹、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁶、R¹⁷、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

式7の化合物を具体的に例示するならば、

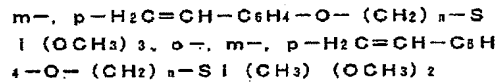


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは0~20の整数、)



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、ヨウ素、nは1~20の整数、mは0~20の整数)

26

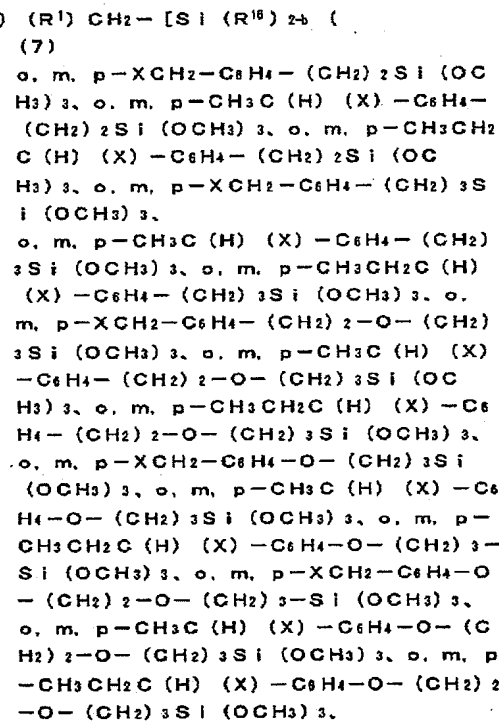


(但し、上記化学式中、C₆H₄はフェニレン基、nは2~20の整数。)

が好ましい。

【0063】有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる(メタ)アクリル系重合体の製造法において、架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端に架橋性シリル基を有し、他の末端が式1の構造を有する(メタ)アクリル系重合体を得られる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンを架橋性シリル基含有置換基に変換すれば、両末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

【0064】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば一般式7に示す構造を有するものが例示される。



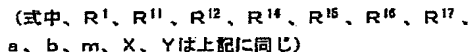
(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素)

50 等が挙げられる。

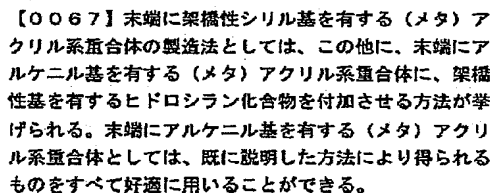
特開平09-272714

28

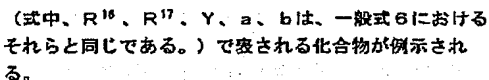
が例示される。



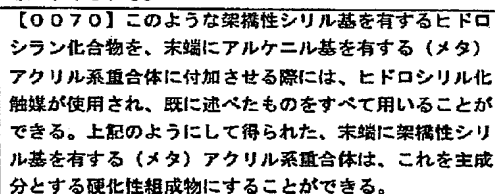
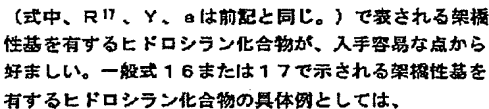
【0066】架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化合物を開始剤として用いると、片末端が架橋性シリル基、他の末端が式1で示されるハロゲン末端である重合体を得られるが、この重合体の式1のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによって、末端に架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体を得ることができる。この方法は、末端にアルケニル基を有する（メタ）アクリル系重合体の製造法において説明した方法と同じ原理に基づくものであり、既に例示した、式1のハロゲンを置換できる官能基を2個以上有する化合物をすべて用いることができる。



【0068】ヒドロシラン化合物としては特に制限はないが、代表的なものを示すと、一般式16



(但し、上記化学式中、 C_6H_5 はフェニル基を示す)
等が挙げられる。



【0071】主成分である（メタ）アクリル系重合体は、単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いてもよい。また、その分子量については特に制限はないが、500～50000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であること、（メタ）アクリル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、50000以上であること、ハンドリングが困難になる。

【0072】末端に加水分解性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体は水分と接触すると架橋反応により3次元化して硬化する。加水分解速度は温度、湿度、加水分解性基の種類により変化する。使用条件に応じて適切な加水分解性基を選択しなければならない。主

(16)

特開平09-272714

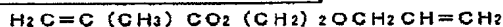
29

た、加水分解性シリル基を末端に有する(メタ)アクリル系重合体は、保存時には水分との接触を可能な限り断つ必要がある。

【0073】硬化反応を促進するために硬化触媒を添加してもよい。触媒としては、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、オクチル酸錫やジブチル錫ジラウレートのようなカルボン酸の金属塩、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のアミン塩、ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用しうる。使用量としては特に制限はないが、末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体に対し、0.01~5重量%用いるのが好ましい。

【0074】主成分である末端に架橋性シリル基を有する(メタ)アクリル系重合体に、必要に応じて縮合触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化条件としては特に制限はないが、一般に0~100℃、好ましくは10~50℃で1時間~1週間程度である。硬化物の性状は用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

【0075】上記の組成物より得られる硬化物の具体的な用途を挙げると、シーリング材、接着剤、粘着材、弾性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、成形材料、人工大理石等である。



【0078】

【実施例1】30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸ブチル(2.5mL、2.24g、17.45mmol)、 α 、 α' -ジブロモ-p-キシレン(92.5mg、0.35mmol)、臭化第一銅(50mg、0.35mmol)、2,2'-ビピリジル(163mg、1.05mmol)、および酢酸エチル(2mL)、アセトニトリル(0.5mL)を仕込み、窒素ガスを10分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、1時間反応させた。室温に冷却した後、製造例1で得られたアリロキシエチルメタクリレート(600mg、3.5mmol)を窒素ガス雰囲気下で添加して封管した。混合物を80℃に加

30

【0076】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例を示すが、この発明は、下記実施例に限定されるものではない。

【0077】

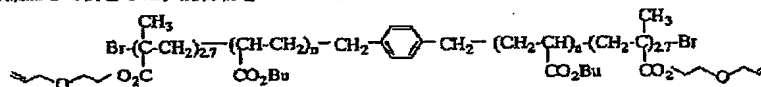
【製造例1】

(2-アリロキシエチルメタクリレートの合成) 攪拌機、温度計、還流冷却管、ディーンスターク管を取り付けた三つ口フラスコに、メタクリル酸(137.7g、1.6mol)、エチレングリコールモノアリルエーテル(80.7g、0.8mol)、p-トルエンスルホン酸(0.76g、4.0mmol)、およびトルエン(650mL)を仕込んだ。120℃で5時間反応させた後、p-トルエンスルホン酸を0.12g追加し、さらに同じ温度で6時間反応させ、p-トルエンスルホン酸を0.1g追加した。同じ温度でさらに9時間反応させて反応を終了した。この間、液体クロマトグラフィーでメタクリル酸とエチレングリコールモノアリルエーテルを追跡し、転化率は最終的に98%に達した。NaHCO₃水溶液を加えて中和し、2層を分離した。水層をトルエンで1回抽出し、有機層をCaCl₂で乾燥した後、揮発分を減圧下留去した。粗生成物を減圧蒸留する(60℃、2mmHg)ことにより、下式に示す2-アリロキシエチルメタクリレートを98.7g得た(収率73%)。

熱し、1時間反応させた。混合物を酢酸エチル(20mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、下式に示す両末端にアルケニル基を有するポリアクリル酸ブチルを1.97g得た(重合収率88%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により6700、分子量分布は1.60であった。また、オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、¹H-NMR分析より、5.4個であった。

【0079】

【化6】



【0080】

【実施例2】実施例1において、アクリル酸ブチルのかわりにアクリル酸メチルを使用する以外は全く同様にし、下式の構造を有する両末端にアルケニル基を有するポリアクリル酸メチルを得た(収率93%)。重合体の数平均分子量はGPC測定により(ポリスチレン換算)

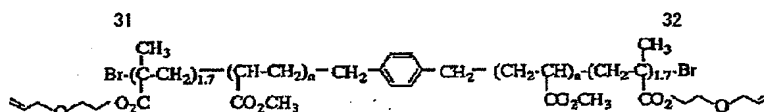
により7900、分子量分布は2.0であった。また、オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、¹H-NMR分析より平均3.3個であった。

【0081】

【化7】

(17)

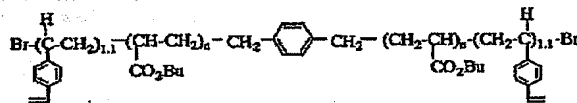
特開平09-272714



【0082】

【実施例3】50mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸ブチル（10mL、8.94g、69.8mmol）、 α, α' -ジブromo-p-キシレン（370mg、1.4mmol）、臭化第一銅（200mg、1.4mmol）、2, 2'-ビピリジル（433mg、2.8mmol）、およびメチルイソブチルケトン（10mL）を仕込み、窒素ガスを10分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、20分反応させた。室温に冷却した後、混合物を酢酸エチル（20mL）で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、両末端に臭素を有するポリ（アクリル酸ブチル）を5.21g得た（58%）。重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により3700、分子量分布は1.41であった。

【0083】次に、30mLの耐圧反応管に、上記のよう



【0085】

【実施例4】30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸ブチル（5mL、4.47g、34.9mmol）、 α, α' -ジブromo-p-キシレン（180mg、0.69mmol）、臭化第一銅（98mg、0.69mmol）、2, 2'-ビピリジル（319g、2.06mmol）、および酢酸エチル（4mL）、アセトニトリル（1mL）を仕込み、窒素ガスを10分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、1時間反応させた。混合物を冷却後、窒素雰囲気下でアリルトリブチル錫（0.51mL、1.64mmol）を添加し、100℃で1時間反応させた。混合物を酢酸エチル（20mL）で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、下式に示す両末端にアルケニル基を有するポリアクリル酸ブチルとプロモトリブチル錫の混合物を得た（収量4.48g）。重合体の数平均分子量はGPC測定により（ポリスチレン換算）により7700、分子量分布は1.33であった。また、オリゴマー1分子当りに導入されたアルケニル基は、 ^1H NMR分析より、1.6個であった。

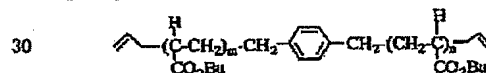
【0086】

g）、p-ジビニルベンゼン（281mg、2.16mmol）、臭化第一銅（77mg、0.54mmol）、2, 2'-ビピリジル（167mg、1.08mmol）、およびメチルイソブチルケトン（4mL）を仕込み、窒素ガスを10分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、30分反応させた。室温に冷却した後、混合物を酢酸エチル（10mL）で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、下式に示す両末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）を2.11g得た。重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により7300、分子量分布は2.47であった。また、オリゴマー1分子当りに導入されたアルケニル基は、 ^1H NMR分析より、2.1個であった。

【0084】

【化8】

【化9】



【0087】

【実施例5】30mLの耐圧ガラス反応器に、アクリル酸メチル（5mL、4.78g、55.6mmol）、 α, α' -ジブromo-p-キシレン（292mg、1.11mmol）、臭化第一銅（159mg、1.11mmol）、2, 2'-ビピリジル（518mg、3.3mmol）、および酢酸エチル（4mL）、アセトニトリル（1mL）を仕込み、真空脱揮を2回行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、2.7時間反応させた。室温に冷却した後、アリルトリブチル錫（0.82mL、2.66mmol）を添加し、80℃で6時間反応させた。混合物を酢酸エチル（20mL）で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下留去した。粗生成物を少量のアセトンに溶かし、ヘキサンで再沈殿を2回行い、下式に示す両末端にアルケニル基を有するポリアクリル酸メチルを得た（収量2.80g）。重合体の数平均分子量はGPC測定により（ポリスチレン換

特開平09-272714

34

【実施例7】30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸メチル(5mL、4.78g、55.5mmol)、2-メチル-2-プロポピオン酸アリル(0.354mL、460mg、2.22mmol)、臭化第一銅(318mg、2.22mmol)、2,2'-ビピリジ(1.04g、6.66mmol)、アセトニトリル(1mL)、酢酸エチル(4mL)を仕込み、真空脱気を3回行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を80℃に加熱し、3時間反応させた。室温に冷却した後、混合物を酢酸エチル(20mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下留去して、片末端にアルケニル基、他の末端には臭素を有するポリ(アクリル酸ブチル)を3.93g得た(75%)。重合体の

40

50

特開平09-272714

36

【表 1】

(20)

特開平09-272714

37

38

実施例	重合体	白金触媒の使用量(モル%)	130℃におけるゲル化時間	硬化物作成条件	硬化物のゲル分率(%)
実施例9	実施例1の重合体	10 ⁻³	3分	100℃ 15時間	61
実施例10	実施例2の重合体	10 ⁻³	45秒	100℃ 17時間	55
実施例11	実施例3の重合体	10 ⁻³	1分40秒	100℃ 3時間	77
実施例12	実施例8の重合体	10 ⁻³	4分	100℃ 18時間	77
実施例13	実施例7の重合体	10 ⁻³	2分	100℃ 15時間	40
実施例14	実施例8の重合体	10 ⁻³	11秒	100℃ 12時間	84

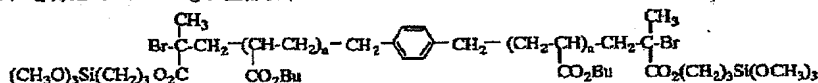
【0104】

【実施例15】30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸ブチル(5mL、4.47g、34.9mmol)、 α 、 α' -ジブロモ-p-キシレン(185mg、0.70mmol)、臭化第一銅(100mg、0.70mmol)、2,2'-ビピリジル(1.09g、7.0mmol)、およびアセトニトリル(5mL)を仕込み、真空脱揮を3回行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、6時間反応させた。混合物を酢酸エチル(mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で3回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、両末端に臭素を有するポリ(アクリル酸ブチル)を得た(3.04g、重合収率68

%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により5200、分子量分布は1.17であった。次に、30mLの耐圧反応管に、上で得られた両末端に臭素を有するポリ(アクリル酸ブチル)(1g)、トリメトキシシリルプロピルメタクリレート(285mg、1.15mmol)、臭化第一銅(27.6mg、0.193mmol)、2,2'-ビピリジル(300mg、1.93mmol)、および酢酸エチル(3mL)を仕込み、130℃で6時間反応させたところ、下式に示す末端にトリメトキシシリル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)を得た。

【0105】

【化15】



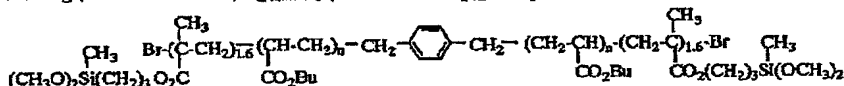
【0106】

【実施例16】30mLの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸ブチル(5mL、4.47g、34.9mmol)、 α 、 α' -ジブロモ-p-キシレン(185mg、0.70mmol)、臭化第一銅(100mg、0.70mmol)、2,2'-ビピリジル(217mg、1.40mmol)、酢酸エチル(4mL)、およびアセトニトリル(1mL)を仕込み、窒素バブリングを10分間行って溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を130℃に加熱し、2時間反応させた。混合物を冷却した後、メチルジメトキシシリルプロピルメタクリレート(650mg、2.8mmol)を添加し、10

0℃で2時間反応させた。混合物を冷却後、酢酸エチル(20mL)で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を塩化アンモニウム水溶液で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、下式に示す両末端にメチルジメトキシシリル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)を4.78g得た(90%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により7100、分子量分布は1.74であった。また、¹H NMR分析により、一分子あたりに導入されたシリル基は3.2個であった。

【0107】

【化16】



【0108】次に、上記のようにして得られた両末端に架橋性シリル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)(2.5g)と硬化触媒(株)日東化成製、U-22(0.75mg)をよく混合し、型枠に流し込んで、減圧

乾燥器を用いて室温で脱泡した。室温に7日間放置することにより、均一なゴム状硬化物が得られた。ゲル分率は54%であった。

【0109】

(21)

特開平09-272714

39

【発明の効果】本発明によれば、これまで製造するのが困難であった、末端にアルケニル基あるいは加水分解性シリル基を高い比率で有する、（メタ）アクリル系重合

40

体を簡便に得ることができ、それらの官能基が確実に末端に導入されているので、硬化特性の優れた硬化物を得ることができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-272714

(43)Date of publication of application : 21.10.1997

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
C08F 8/42
C08F299/00
C08L 83/04
// C08F 20/12

(21)Application number : 08-326475

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.12.1996

(72)Inventor : KUSAKABE MASATO
KITANO KENICHI

(30)Priority

Priority number : 08 22233 Priority date : 08.02.1996 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF (METH)ACRYLIC POLYMER HAVING TERMINAL FUNCTIONAL GROUP

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing a (meth)acrylic polymer having a large amount of terminal crosslinkable functional groups such as alkenyl or crosslinkable silyl groups and to provide a curable composition comprising the same.

SOLUTION: An initiator comprising an organic halide or halogenated sulfonyl compound and a catalyst comprising a metal complex having as the central metal an element belonging to Group 8, 9, 10, or 11 or the Periodic Table are used for polymerization to obtain a (meth)acrylic polymer having a terminal structure represented by the formula $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_1)(\text{CO}_2\text{R}_2)(\text{X})$ (R_1 is hydrogen or methyl; R_2 is a 1-20C alkyl, aryl, or aralkyl; and X is chloride, bromine, or iodine). The halogen atoms of the polymer are replaced with substituents each having an alkenyl or crosslinkable silyl group to obtain the target polymer.

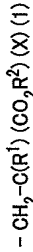
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

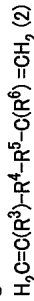
[Claim 1] An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th fellows of the periodic table, . Are obtained by a polymerization method using a metal complex which uses nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal as a catalyst. A manufacturing method of an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta) changing into an alkenyl group content substituent halogen of an acrylic polymer which has terminal structures shown by the general formula 1 (meta).



(As for hydrogen or a methyl group, and R², in the inside of a formula, and R¹, an alkyl group of 1-20, an aryl group or an alkyl group, and X are [a carbon number] chlorine, bromine, or iodine)

[Claim 2] An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th fellows of the periodic table, An acrylic polymer which has terminal structures which show nine fellows, ten fellows, or 11 group elements by the general formula 1 with a polymerization method using a metal complex used as a central metal as a catalyst (meta) is manufactured. The manufacturing method according to claim 1 making a compound having an alkenyl group of polymerization nature, and other at least one alkenyl group react.

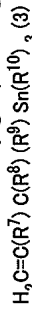
[Claim 3] The manufacturing method according to claim 2 which is a compound in which a compound having an alkenyl group of polymerization nature and other at least one alkenyl group is shown by the general formula 2.



(Among a formula, hydrogen or methyl, and R⁴ may include one or more ether bonds by -C(O) O- (ester group) or o-, m-, and p-phenylene group, and R⁵ may contain R³ and R⁶ by a divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-20.)

[Claim 4] The manufacturing method according to claim 1 making an organic metallic compound which has an alkenyl group react to an acrylic polymer which has terminal structures shown by the general formula 1 (meta).

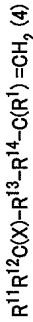
[Claim 5] The manufacturing method according to claim 4, wherein an organic metallic compound which has an alkenyl group is an organic tin compound shown by the general formula 3.



among a formula, R⁷, R⁸, and R⁹ may be mutually the same at hydrogen or an alkyl group of the carbon numbers 1-10, an aryl group, or an alkyl group, or may differ from each other. R¹⁰ is an alkyl group of the carbon numbers 1-10, an aryl group, or an alkyl group.

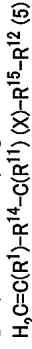
[Claim 6] The manufacturing method according to claim 1 to 5, wherein an organic halogenated compound which is an initiator, or a sulfonyl halide compound is a halogenide which has an alkenyl group.

[Claim 7] The manufacturing method according to claim 6 which is a compound in which a halogenide which has an alkenyl group is shown by the general formula 4 or 5.



the inside of a formula, and R¹ — hydrogen or a methyl group, R¹¹ and R¹² — hydrogen. Or a univalent alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group, an alkyl group or a thing mutually

connected in the other end, and R¹³, -As for C(O) O- (ester group), -C(O)- (keto group) or o-, m-, p-phenylene group, and R¹⁴, X which may include one or more ether bonds by a divalent organic group of direct coupling or the carbon numbers 1-20 is chlorine, bromine, or iodine.



(a formula — inside — R — 1 — R — 11 — R — 12 — R — 14 — X — the above — the same — R — 15 — direct coupling — C — (— O —) — O — (ester group) — C(O)- (keto group) or o-, m-, and p-phenylene group)

[Claim 8] An acrylic polymer which has the structure which is shown to one end by alkenyl group and shown in other ends by the general formula 1 by a method of claim 6 or 7 (meta) is manufactured, A manufacturing method of an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta) characterized by carrying out coupling of the halogen ends using a compound which can furthermore replace halogen of the general formula 1, and which has a total of two or more same or different functional groups.

[Claim 9] The manufacturing method according to claim 8 performing a coupling reaction of the halogen ends of the general formula 1 using a compound chosen from a group which consists of polyol, polyamine, polycarboxylic acid, polythiol and those salts, and an alkaline metal sulfide.

[Claim 10] (A) an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end obtained by one method of claims 1-9 (meta-), and a hardenability constituent containing (B) hydrosilyl group content compound.

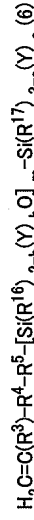
[Claim 11] (A) The hardenability constituent according to claim 10 which has a molecular weight of an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end of an ingredient (meta) in the range of 500-50000.

[Claim 12] An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th fellows of the periodic table, . Are obtained by a polymerization method using a metal complex which uses nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal as a catalyst. A manufacturing method of an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) changing into a crosslinkable-silyl-groups content substituent halogen of an acrylic polymer which has terminal structures shown by the general formula 1 (meta).

[Claim 13] An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th fellows of the periodic table, An acrylic polymer in which nine fellows, ten fellows, or 11 group elements are shown by the general formula 1 with a polymerization method using a metal complex

used as a central metal as a catalyst (meta) is manufactured. The manufacturing method according to claim 12 making a compound having an alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature react.

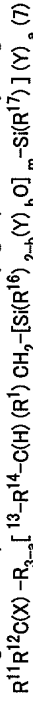
[Claim 14] The manufacturing method according to claim 13 whose compound having an alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature is a compound shown by the general formula 6.



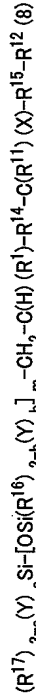
(R³, R⁴, and R⁵ among a formula) R³ in the general formula 2, R⁴, and R⁵ — the same — R¹⁶ and R¹⁷, All An alkyl group of the carbon numbers 1-20, an aryl group, an alkyl group, or (R¹)₃SiO - (R¹) is a univalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1-20, and) three R¹ being the same and differing — **** — when the Tori ORGANO siloxy group shown is shown and R¹⁶ or two or more R¹⁷ exist, they may be the same and may differ. When Y shows a hydroxyl group or a hydrolytic basis and two or more Y exists, they may be the same and may differ a shows 0, 1, 2, or 3, and b shows 0, 1, or 2, m is an integer of 0-19. However, it shall satisfy that it is a+mb>=1.

[Claim 15] The manufacturing method according to claim 12 to 14 which is an organic halogenated compound which is an initiator, or a halogenide in which a sulfonyl halide compound has crosslinkable silyl groups.

[Claim 16] The manufacturing method according to claim 15 which is a compound in which an organic halogenated compound which has crosslinkable silyl groups is shown by the general formula 7 or 8.



(The inside of a formula, R¹, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁶, R¹⁷, a, b, m, X, and Y are the same as the above)



(The inside of a formula, $R^1, R^{11}, R^{12}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, a, b, m, X$, and Y are the same as the above)

[Claim 17]An acrylic polymer which has the structure which is shown to one end by crosslinkable silyl groups, and is shown in other ends by the general formula 1 by a method of claim 15 or 16 (meta) is manufactured, A manufacturing method of an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) characterized by carrying out coupling of the halogen ends using a compound which can furthermore replace halogen of the general formula 1, and which has a total of two or more same or different functional groups.

[Claim 18]The manufacturing method according to claim 17 performing a coupling reaction of the halogen ends of the general formula 1 using a compound chosen from a group which consists of polyol, polyamine, polycarboxylic acid, polythiol and those salts, and an alkaline metal sulfide.

[Claim 19]A manufacturing method of an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) making hydrosilane which has crosslinkable silyl groups add to an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end obtained by one method of claims 1-9 (meta).

[Claim 20]A hardenability constituent which uses as the main ingredients an acrylic polymer which is obtained by one of methods according to claim 12 to 19, and which has crosslinkable silyl groups at the end (meta).

[Claim 21]The hardenability constituent according to claim 20 which has a molecular weight of an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) in the range of 500-50000.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Field of the Invention] This invention relates to the hardenability constituent which used for the end the manufacturing method of a functional group and the acrylic polymer which specifically has an alkenyl group or crosslinkable silyl groups (meta), and this polymer.

[0002] [Description of the Prior Art] The polymer which has a functional group at the end constructs a bridge by combining with a the very thing independent or a suitable hardening agent, and giving the hardened material which was excellent in heat resistance, endurance, etc. is known. The polymers which have an alkenyl group or crosslinkable silyl groups at the end especially are those examples of representation. The polymer which has an alkenyl group at the end carries out bridge construction hardening using a hydrosilyl group content compound as a hardening agent, or by using the photoreaction. The polymer which has crosslinkable silyl groups at the end gives a hardened material by absorbing hygroscopic surface moisture under existence of a suitable condensation catalyst.

[0003] As a principal chain skeleton of the polymer which it has at the end, such an alkenyl group or crosslinkable silyl groups, Polyether system polymers, such as polyethylene oxide, polypropylene oxide, polytetramethylene oxide, Hydrocarbon system polymers, such as polybutadiene, polyisoprene, polychloroprene, polyisobutylenes, or those hydrogenation things, Polyester system polymers, such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, and polycaprolactone, etc. are illustrated, and it is used for various uses based on a principal chain skeleton and bridge construction form.

[0004] [Problem(s) to be Solved by the Invention] What has a functional group at the end with the polymer of a vinyl system obtained by a radical polymerization by one side of the polymer which was illustrated above, and which is obtained by ionic polymerization or condensation polymerization has hardly been put in practical use yet. Also in a vinyl system polymer, an acrylic (meta) polymer, it has the characteristics which are not obtained in an above-mentioned polyether system polymer, hydrocarbon system polymer, or polyester system polymer, such as high weatherability and transparency, and what has an alkenyl group and crosslinkable silyl groups in a side chain is used for the high weatherability paint etc.

[0005] If the acrylic polymer which has an alkenyl group or crosslinkable silyl groups in molecular chain terminals (meta) can be obtained by a simple method, the hardened material which excelled [side chain] in hardened material physical properties as compared with what has a cross-linking group can be obtained. Therefore, although the manufacturing method has been examined by the researcher of the former many, it is not easy to manufacture them industrially.

[0006] Use alkenyl group content disulfide for JP,5-255415,A as a chain transfer agent. The synthetic method of the acrylic polymer which has an alkenyl group in both ends (meta) again to JP,5-262808,A. Although the acrylic polymer which has hydroxyl in both ends (meta) is compounded using the disulfide which has hydroxyl and the synthetic method of the acrylic polymer which has an alkenyl group in both ends further using the reactivity of hydroxyl (meta) is indicated, It is not easy to introduce an alkenyl group into both ends certainly by these methods. On the other hand to JP,59-168014,A, the manufacturing method of the acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups as a chain transfer agent in the both ends using the disulfide compound which has crosslinkable silyl groups (meta), Although the manufacturing method of the acrylic polymer which has crosslinkable silyl

groups in both ends (meta) by using for JP,61-133201,A the hydrosilane which has crosslinkable silyl groups, and halogenation Slang is indicated, In these methods, it is difficult to introduce crosslinkable silyl groups into both ends certainly, and the hardened material which has the satisfactory characteristic cannot be obtained. In order to introduce a functional group into an end certainly, a chain transfer agent must be used in large quantities, and it is a manufacturing process top problem. [0007] Therefore, let it be a technical problem to provide the manufacturing method of the acrylic polymer which has an alkenyl group or crosslinkable silyl groups by a high ratio at the end as compared with the conventional method (meta), and the hardenability constituent using them in this invention.

[0008]

[Means for Solving the Problem] An acrylic polymer which has an alkenyl group at the end among aforementioned problems (meta), An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th fellows of the periodic table, It is obtained by changing into an alkenyl group content substituent halogen of an acrylic polymer which has terminal structures which show by the general formula 1 (meta) obtained by a polymerization method using a metal complex which uses nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal as a catalyst.



(As for hydrogen or a methyl group, and R², in the inside of a formula, and R¹, an alkyl group of 1-20, an aryl group or an aralkyl group, and X are [a carbon number] chlorine, bromine, or iodine) As an example of such a manufacturing method, an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, An acrylic polymer which has the structure which shows the 8th fellows of the periodic table, nine fellows, ten fellows, or 11 group elements by the general formula 1 with a polymerization method using a metal complex used as a central metal as a catalyst (meta) is manufactured, A method of making an organic metallic compound which has an alkenyl group react to an acrylic polymer which has a method to which a compound having an alkenyl group of polymerization nature and other at least one alkenyl group is made to react, or terminal structures shown by the general formula 1 (meta), etc. are mentioned. A halogenide which has an alkenyl group, or a sulfonyl halide compound is used as an initiator, An acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta) can be obtained also by manufacturing an acrylic polymer which has an alkenyl group in one end and has the structure of the formula 1 at other ends (meta), and changing halogen of the end into an alkenyl group content substituent.

[0009] An acrylic polymer which is obtained by such a method and which has an alkenyl group at the end (meta) is used for an acrylic polymer which has an alkenyl group at the (A) end (meta), and a hardenability constituent containing (B) hydrosilyl group content compound. An acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta), An organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, the 8th fellows of the periodic table, It can manufacture by changing into a crosslinkable-silyl-groups content substituent halogen of an acrylic polymer which has terminal structures which show by the general formula 1 (meta) obtained by a polymerization method using a metal complex which uses nine fellows, ten fellows, or 11 group elements as a central metal as a catalyst. As an example of such a manufacturing method, an organic halogenated compound or a sulfonyl halide compound An initiator, An acrylic polymer which has terminal structures which show the 8th fellows of the periodic table, nine fellows, ten fellows, or 11 group elements by the general formula 1 with a polymerization method using a metal complex used as a central metal as a catalyst (meta) is manufactured, A method to which a compound having an alkenyl group and crosslinkable silyl groups of polymerization nature is made to react is mentioned. A halogenide which has crosslinkable silyl groups is used as an initiator, It can obtain also by manufacturing an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups in one end, and has the structure shown in other ends by the formula 1 (meta), and changing halogen of the end into a crosslinkable-silyl-groups content substituent further.

[0010] An acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end (meta) can be manufactured also by making hydrosilane which has crosslinkable silyl groups add to an acrylic polymer which has an alkenyl group at the end (meta). Thus, an acrylic polymer which has crosslinkable silyl groups at the end obtained (meta) can be used as a hardenability constituent.

[0011] It also has the feature that an acrylic polymer which has a functional group of cross-linking at the end obtained by this invention (meta) has narrow molecular weight distribution.

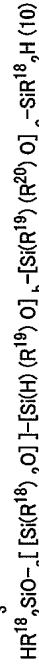
alpha and alpha'-dihydroxy-p-xylene, 1,1,1-tris(4-hydroxyphenyl) ethane, Pyrogallol, 1,2,4-benzenetriol, and alkali metal salt of the above-mentioned polyol compound, Ethylenediamine, 1,3-diaminopropane, 1,2-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,2-diamino-isobutane, 1,5-diaminopentane, 2,2-dimethyl-1,3-propanediamine, A 1,6-hexanediamine, 1,7-heptanediamine, 1,8-octanediamine, 1,9-diaminonane, a 1,10-diaminodecane, a 1,12-diaminododecane, 4,4'-methylenebis (cyclohexylamine), 1,2-diaminocyclohexane, 1,3-diaminocyclohexane, 1,4-diaminocyclohexane, Alkali metal salt of 1,2-phenylenediamine, 1,3-phenylenediamine, 1,4-phenylenediamine, alpha, and alpha'-diamino-p-xylene and the above-mentioned polyamine compound, oxalic acid, malonic acid, methylmalonic acid, dimethylmalonic acid, succinic acid, Methylsuccinic acid, glutaric acid, adipic acid, 1,7-heptane dicarboxylic acid, 1,8-octanedicarboxylic acid, 1,9-nonanedicarboxylic acid, 1,10-decane dicarboxylic acid, 1,11-undecane dicarboxylic acid, 1,12-dodecane dicarboxylic acid, 1,2-cyclopentane dicarboxylic acid, 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid, phthalic acid, isophthalic acid, Terephthalic acid, 1,2,3-benzene tricarboxylic acid, 1,2 and 4, 5-benzenetetracarboxylic acid, And alkali metal salt of the above-mentioned polycarboxylic acid, 1,2-ethanedithiol, 1,3-propanedithiol, 1,4-butanedithiol, 2,3-butanedithiol, 1,5-pentanedithiol, a 1,6-HEKISANJ thiol, 1,7-heptanedithiol, 1,8-octanedithiol, 1,9-nonanedithiol, 2-mercaptoethyl ether, p-xylene alpha, alpha' - and it reaches, [JICHIORU and] [1,2-benzene] [1,3-benzene] [1,4-benzene] They are alkali metal salt of the above-mentioned polythiol compound, a lithium sulfide, a sodium sulfide, a potassium sulfide, etc.

[0044]When using the above-mentioned polyol, polyamine, polycarboxylic acid, and polythiol. In order to promote a substitution reaction, it is used together by basic compound and as the example, Lithium, sodium, potassium, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium bicarbonate, sodium methoxide, a potassium methoxide, tert-butoxysodium, tert-butoxypotassium, sodium hydride, potassium hydride, etc. are mentioned.

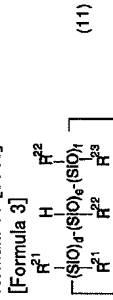
[0045]The acrylic polymer which is obtained by various kinds of above-mentioned methods and which has an alkenyl group at the end (meta) can make this a hardenability constituent used as base resin. This hardenability constituent is an acrylic polymer which is obtained by one method of the (A) above and which has an alkenyl group at the end (meta), and a hardenability constituent containing (B) hydrosilyl group content compound.

[0046](A) An acrylic polymer which has an alkenyl group at the end of an ingredient (meta) may be used independently, or two or more kinds may be mixed and it may be used. (A) Although there is no restriction in particular as a molecular weight of an ingredient, it is preferred that it is in the range of 500-50000. The original characteristic of an acrylic (meta) polymer is it hard to be revealed to be 500 or less, hyperviscosity or solubility becomes it low that it is 50000 or more dramatically, and handling becomes difficult.

[0047](B) As a hydrosilyl group content compound of an ingredient, there is no restriction in particular and various kinds of things can be used. that is, The general formula 9. or a chain polysiloxane expressed with $10 - R^{18}_3SiO - [Si(R^{18})_2O]_a - [Si(H)(R^{19})O]_b - [Si(R^{19})(R^{20})O]_c - SiR^{18}_3(9)$

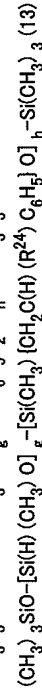
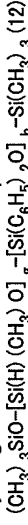


R¹⁸ in a formula, and R¹⁹ — an alkyl group of the carbon numbers 1-6. or an alkyl group of the carbon numbers 1-10 or an aralkyl group, and a show 0<=a<=100, b shows 2<=b<=100, and, as for a phenyl group and R²⁰, c shows an integer of 0<=c<=100 — cyclosiloxane expressed with the general formula 11 [0048]



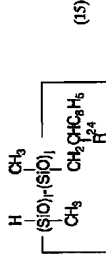
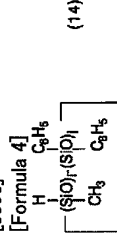
[0049]R²¹ in a formula, and R²² — the alkyl group of the carbon numbers 1-6. or — as for a phenyl group and R²³, the alkyl group of the carbon numbers 1-10 or an aralkyl group, and d show 0<=d<=8, e shows 2<=e<=10, and f shows the integer of 0<=f<=8 — 3<=d+e+f<=10 [and] — it is — it can use.

Even if it uses these independently and they mix and use two or more sorts, they are not cared about. The chain siloxane which has a phenyl group from a viewpoint of compatibility with an acrylic polymer (meta) and which is shown by the general formulas 12 and 13, and the cyclosiloxane shown by the general formulas 14 and 15 are preferred also in these siloxanes.



(As for hydrogen or a methyl group, and g, in R²⁴, 2<=g<=100 and h show a phenyl group among a formula, as for an integer of 0<=h<=100, and C₆H₅)

[0050]



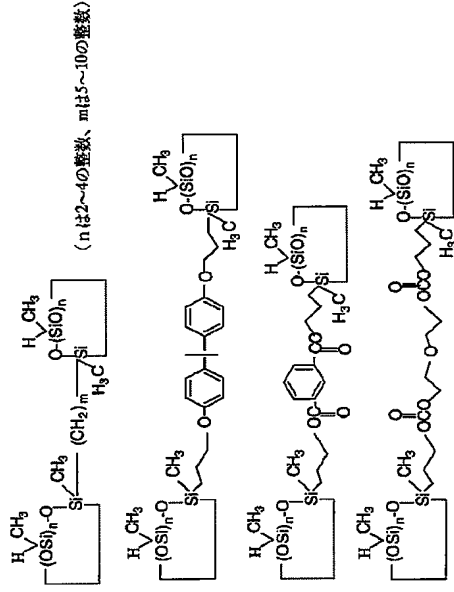
[0051](As for the inside of a formula, and R²⁴, hydrogen or a methyl group, the integer 2<=i<=10 and whose j of i are 0<=j<=8 and 3<=i+j<=10, and C₆H₅ are phenyl groups)

(B) As a hardening agent which it has, at least two or more hydrosilyl groups of an ingredient further, The compound which makes carry out the addition reaction of the hydrosilyl group content compound shown in the formulas 9-15 also after a reaction to the low molecular weight compound which has two or more alkenyl groups in a molecule as some hydrosilyl groups remain, and is obtained can also be used. As a compound which has two or more alkenyl groups, various kinds of things can be used into a molecule. If it illustrates, 1,4-pentadiene, 1,5-hexadiene, 1,6-heptadiene, Hydrocarbon system compounds, such as 1,7-octadien, 1,8-nonadiene, and 1,9-decadiene, Ether system compounds, such as O,O'-diarylbisphenol A and 3,3'-diarylbisphenol A, Carbonate system compounds, such as ester system compounds, and diallyl phthalate, diallyl isophthalate, triallyl trimellitate, and tetraallyl pyromellitate, and diethylene-glycol diaryl carbonate, are mentioned.

[0052]This compound can be obtained by dropping slowly an alkenyl group content compound mentioned to the bottom of existence of a hydrosilylation catalyst, and a top to an excessive amount of hydrosilyl group content compounds shown in the formulas 9-15. In consideration of compatibility to the acquisition ease of a raw material, the ease of carrying out of removal of a siloxane used superfluously, and also a polymer of the (A) ingredient, the following are preferred among such compounds.

[0053]

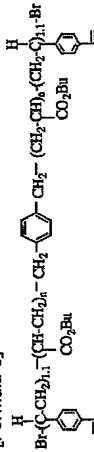
[Formula 5]



0.54mmol, a 2,2'-bipyridyl (167 mg, 1.08mmol), and methyl isobutyl ketone (4mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 °C and made to react for 30 minutes. After filtering the insoluble solid which diluted the mixture with ethyl acetate (10mL), and generated it after cooling to a room temperature, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by Na₂SO₄, volatile matter content was distilled off under decompression, and 2.11g of poly (butyl acrylate) which has an alkenyl group in the both ends shown in a lower type was obtained. By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 7300, and molecular weight distribution was 2.47. The number of the alkenyl groups introduced per one molecule of oligomer was 2.1 from ¹H NMR analysis.

[0084]

[Formula 8]

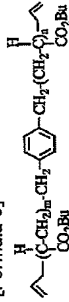


[0085]

[Work example 4] To the resisting pressure glass reaction vessel of 30mL, it is butyl acrylate (4.47 g 5 mL), 34.9mmol, alpha, and alpha'-dibromo-p-xylene (180 mg) 0.69mmol, the first copper (98 mg, 0.69mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (319 g, 2.06mmol) and ethyl acetate (4mL), and acetonitrile (1 mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 °C and made to react for 1 hour. Allyl tributyl tin (0.51mL, 1.64mmol) was added under a nitrogen atmosphere after cooling a mixture, and it was made to react at 100 °C for 1 hour. After diluting the mixture with ethyl acetate (20mL) and filtering the generated insoluble solid, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by Na₂SO₄, volatile matter content was distilled off under decompression, and the mixture of the polybutyl acrylate which has an alkenyl group in the both ends shown in a lower type, and bromo tributyl tin was obtained (yield of 4.48g). In GPC measurement, by (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 7700, and molecular weight distribution was 1.33. The number of the alkenyl groups introduced per one molecule of oligomer was 1.6 from ¹H NMR analysis.

[0086]

[Formula 9]

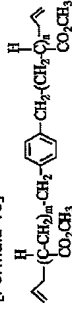


[0087]

[Work example 5] To the resisting pressure glass reactor of 30mL, it is methyl acrylate (4.78 g 5 mL), 55.6mmol, alpha, and alpha'-dibromo-p-xylene (292 mg) 1.11mmol, the first copper (159 mg, 1.11mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (518 mg, 3.3mmol) and ethyl acetate (4mL), and acetonitrile (1mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after performing vacuum devolatilization twice and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 °C and made to react for 2.7 hours. After cooling to a room temperature, allyl tributyl tin (0.82mL, 2.69mmol) was added, and it was made to react at 80 °C for 6 hours. After diluting the mixture with ethyl acetate (20mL) and filtering the generated insoluble solid, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by Na₂SO₄ and volatile matter content was distilled off under decompression. The rough product was melted in a small amount of acetone, it reprecipitated twice by hexane, and the poly(methyl acrylate) which has an alkenyl group in the both ends shown in a lower type was obtained (yield of 2.80g). In GPC measurement, by (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 7000, and molecular weight distribution was 1.26. The number of the alkenyl groups introduced per one molecule of oligomer was 1.7 from ¹H NMR analysis.

[0088]

[Formula 10]



[0089]

[The example 2 of manufacture]

(Manufacture 1) of the organic halogenated compound which has an alkenyl group) The nitrogen purge of the two-lot flask of 50mL was carried out, and 2-allyloxy ethanol (2.5mL, 23.4mmol), pyridine (3mL), and THF (10mL) were taught. The solution was cooled at 0 °C and 2-bromo propionyl chloride (2mL, 19.52mmol) was dropped slowly. After continuing churning at a temperature as it is for 1 hour, filtration removed the hydrochloride of the pyridine which added and generated ethyl acetate (10mL), filtrate — dilute hydrochloric acid (10mL) and NaHCO₃ solution (10mL) — it washed by brine (10mL) further. The organic layer was dried by Na₂SO₄ and volatile matter content was decompression—ization—distilled off. By carrying out distillation under reduced pressure of the obtained rough product, the allyloxy ethyl-2-bromo propionate shown in a lower type was obtained. (78.5–81 °C (1.3mmHg), 2.986g).

[0090] CH₃C(H) (Br)C(O) O-CH₂CH₂-O-CH₂CH=CH₂ [0091]

[The example 3 of manufacture]

(Manufacture 2) of the organic halogenated compound which has an alkenyl group) The nitrogen purge of the two-lot flask of 50mL was carried out, and a 5-hexen-1-ol (2.81mL, 23.4mmol), pyridine (3mL), and THF (10mL) were taught. The solution was cooled at 0 °C and 2-bromo propionyl chloride (2mL, 19.52mmol) was dropped slowly. After continuing churning at a temperature as it is for 1 hour, filtration removed the hydrochloride of the pyridine which added and generated ethyl acetate (10mL), filtrate — dilute hydrochloric acid (10mL) and NaHCO₃ solution (10mL) — it washed by brine (10mL) further. The organic layer was dried by Na₂SO₄ and volatile matter content was decompression—ization—distilled off. By carrying out distillation under reduced pressure of the obtained rough product, the hexenyl-2-bromo propionate shown in a lower type was obtained. (82–83 °C (2.3mmHg), 3.101g).

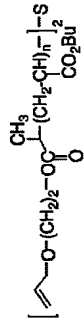
CH₃C(H) (Br)C(O) O-(CH₂)₄-CH=CH₂ [0092]

[Work example 6] To the resisting pressure glass reaction vessel of 30mL, it is butyl acrylate (2.5 mL), The initiator which has the alkenyl group obtained in 2.24 g, 17.45mmol, and the example 2 of manufacture (165 mg) 0.698mmol, the first copper (100 mg, 0.698mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (218 mg, 1.40mmol), acetonitrile (0.5mL), and ethyl acetate (2mL) were prepared, and the sealed tube was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 °C and made to react for 50 minutes. After filtering the insoluble solid which diluted the mixture with ethyl acetate (20mL), and generated it after cooling to a room temperature, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by Na₂SO₄, volatile matter content was distilled off under decompression, and 1.90g of poly (butyl acrylate) which has bromine was obtained in an alkenyl group and other ends to one end (79%). In GPC measurement, by (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 3600, and molecular weight distribution was 1.51. The number of the alkenyl groups introduced per one molecule of oligomer was 0.75 from ¹H NMR analysis.

[0093] Next, the polymer (1.90g) produced by 3 mouth flask of 50mL provided with the stirring bar and the flowing-back condenser tube by performing it above, Na₂S₂O₈ (70.2 mg, 0.293mmol), and ethanol (3mL) were taught, and it agitated at flowing-back temperature for 3 hours. After cooling to a room temperature, ethyl acetate (10mL) and dilute hydrochloric acid (10mL) were added, and it separated two-layer. After washing the organic layer by dilute hydrochloric acid and brine and drying by Na₂SO₄, 1.69g of poly(acrylic acid) butyl which has an alkenyl group in the both ends shown in a lower type was obtained by distilling off volatile matter content under decompression. In GPC measurement, by (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 5100, and molecular weight distribution was 1.73.

[0094]

[Formula 11]



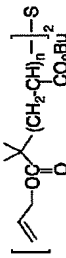
[0095]

[Work example 7]To the resisting pressure glass reaction vessel of 30mL, it is methyl acrylate (4.78 g 5 mL), 55.5mmol, 2-methyl-2-bromopropionic acid allyl (0.354 mL) 460 mg, 2.22mmol, the first copper (318 mg, 2.22mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (1.04 g, 6.66mmol), acetonitrile (1mL), and ethyl acetate (4mL) were prepared, and the sealed tube was carried out, after performing the vacuum deairing 3 times and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 80 °* and made to react for 3 hours. After filtering the insoluble solid which diluted the mixture with ethyl acetate (20mL), and generated it after cooling to a room temperature, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by Na₂SO₄, volatile matter content was distilled off under decompression, and 3.93g of poly (butyl acrylate) which has bromine was obtained in an alkenyl group and other ends to one end (75%). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 2700, and molecular weight distribution was 1.48. The number of the alkenyl groups introduced per one molecule of oligomer was 0.81 from ¹H NMR analysis.

[0096]Next, the polymer (1.17g) produced by 3 mouth flask of 50mL provided with the stirring bar and the flowing-back condenser tube by performing it above, Na₂S₉H₂O (57.6 mg, 0.240mmol), and ethanol (2mL) were taught, and it agitated at flowing-back temperature for 3 hours. After cooling to a room temperature, ethyl acetate (10mL) and dilute hydrochloric acid (10mL) were added, and it separated two-layer. After washing the organic layer by dilute hydrochloric acid and brine and drying by Na₂SO₄, 1.11g of poly(acrylic acid) butyl which has an alkenyl group in the both ends shown in a lower type was obtained by distilling off volatile matter content under decompression. In GPC measurement, by (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 4200, and molecular weight distribution was 1.71.

[0097]

[Formula 12]

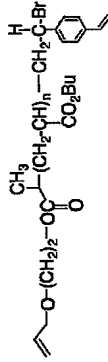


[0098]

[Work example 8]To the resisting pressure glass reaction vessel of 100mL, it is butyl acrylate (10 mL). The initiator which has the alkenyl group obtained in 8.94 g, 69.8mmol, and the example 2 of manufacture (332 mg) 1.40mmol, the first copper (200 mg, 1.40mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (433 mg, 2.80mmol), acetonitrile (2mL), and ethyl acetate (8mL) were prepared, and the sealed tube was carried out, after blowing nitrogen gas for 10 minutes and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 °* and made to react for 1.5 hours. After cooling to a room temperature, the sealed tube of the p-divinylbenzene (364 mg, 2.80mmol) was added and carried out under a nitrogen gas atmosphere. The mixture was heated at 100 °* and made to react for 2 hours. After diluting the mixture with ethyl acetate (30mL) and filtering the generated insoluble solid, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by Na₂SO₄, volatile matter content was distilled off under decompression, and 6.43g of polybutyl acrylate which has an alkenyl group in the both ends shown in a lower type was obtained (69%). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 3900, and molecular weight distribution was 5.35. The number of the alkenyl groups introduced per one molecule of oligomer was 1.73 from ¹H NMR analysis.

[0099]

[Formula 13]



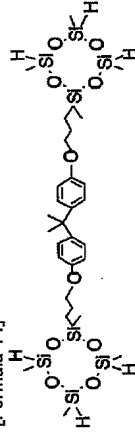
[0100]

[Examples 9-14] The polymer which has an alkenyl group in the both ends obtained in creation examples 1, 2, 3, 6, 7, and 8 of the hardened material was dissolved in toluene, and a polymer and equivalent weight of silicic acid aluminum (the product made from harmony chemicals: KYO word 700PEL) were added, it agitated for 1 hour, and the minute impurities in a polymer were removed. Next, 1, 1 and 3 of the multivalent hydrogen silicon compound shown in a lower type and zerovalent platinum, 3-tetramethyl 1, and 3-divinyl disiloxane complex (8.3x10⁻³mol/L xylene solution) were well mixed with the refined poly (acrylic ester). The amount of the multivalent hydrogen silicon compound used, The alkenyl group of a polymer and the hydrosilyl group of the hydrogen silicon compound made the quantity which will be 1/1.2 by a mole ratio, and the amount of the platinum catalyst used 10⁻⁴ - 10⁻³ equivalent by the mole ratio to the alkenyl group of a polymer.

[0101]Thus, the hardening examination was done on a 130 °* hot plate for some obtained constituents, and gel time was measured. It deaerated under decompression of the remaining constituents, heat cure was slushed and carried out to the mold, and the rubber-like hardened material was obtained. The hardened material was immersed in toluene for 24 hours, and the gel fraction was measured from weight changes in front and behind. The result was shown in Table 1.

[0102]

[Formula 14]



[0103]

[Table 1]

実施例	重合体	白金触媒の添加量 (モル%)	130℃における硬化時間	硬化条件	硬化物の圧縮率 (%)
実施例 9	重合体 1 の重合体	1.0 **	5 分	130℃ 1.5 時間	6.1
実施例 10	重合体 2 の重合体	1.0 **	4.5 秒	130℃ 1.7 時間	5.5
実施例 11	重合体 3 の重合体	1.0 **	1 分 40 秒	130℃ 3 時間	7.7
実施例 12	重合体 4 の重合体	1.0 **	4 分	130℃ 1.5 時間	7.7
実施例 13	重合体 7 の重合体	1.0 **	2 分	130℃ 1.5 時間	4.0
実施例 14	重合体 8 の重合体	1.0 **	1.1 秒	130℃ 1.5 時間	8.4.

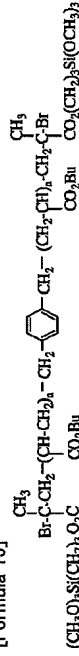
[0104]

[Work example 15]To the resisting pressure glass reaction vessel of 30mL, it is butyl acrylate (4.47 g 5 mL), 34.9mmol, alpha, and alpha'-dibromo-p-xylene (185 mg) 0.70mmol, the first copper (100 mg, 0.70mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (1.09 g, 7.0mmol), and acetonitrile (5mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after performing vacuum devolatilization 3 times and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 °* and made to react for 6 hours. After diluting the mixture with ethyl acetate (mL) and filtering the generated insoluble solid, dilute hydrochloric acid washed filtrate once by brine 3 times. The organic layer was dried by Na₂SO₄, volatile matter content was distilled off under decompression, and the poly (butyl acrylate) which has bromine in both ends was obtained (3.04 g, 68% of polymerization yield). By GPC measurement (polystyrene conversion),

the number average molecular weight of the polymer was 5200, and molecular weight distribution was 1.17. Next, the poly (butyl acrylate) (1g) which has bromine in the both ends obtained by the resisting pressure coil of 30mL in the top, Trimethoxysilylpropyl methacrylate (285 mg, 1.15mmol), When copper (27.6 mg, 0.193mmol), a 2,2'-bipyridyl (300 mg, 1.93mmol), and ethyl acetate (3mL) were prepared for a start [bromination] and it was made to react at 130 °C for 6 hours, the poly (butyl acrylate) which has a trimethoxysilyl group at the end shown in a lower type was obtained.

[0105]

[Formula 15]



[0106]

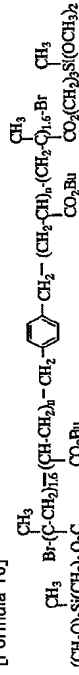
[Work example 16] To the resisting pressure glass reaction vessel of 30mL, it is butyl acrylate (4.47 g, 5 mL), 34.9mmol, alpha, and alpha'-dibromo-p-xylene (185 mg/ 0.70mmol, the first copper (100 mg, 0.70mmol) of bromination, a 2,2'-bipyridyl (217 mg, 1.40mmol), ethyl acetate (4mL), and acetonitrile (1mL) were taught, and the sealed tube was carried out, after performing nitrogen bubbling for 10 minutes and removing dissolved oxygen. The mixture was heated at 130 °C and made to react for 2 hours. After cooling a mixture, methyl dimethoxy silyl propyl methacrylate (650 mg, 2.8mmol) was added, and it was made to react at 100 °C for 2 hours. After diluting with ethyl acetate (20mL) after cooling a mixture and filtering the generated insoluble solid, ammonium chloride solution washed filtrate once by brine twice. The organic layer was dried by Na_2SO_4 , volatile matter content was

distilled off under decompression, and 4.78g of poly (butyl acrylate) which has a methyl dimethoxy silyl group in the both ends shown in a lower type was obtained (90%). By GPC measurement (polystyrene conversion), the number average molecular weight of the polymer was 7100, and

molecular weight distribution was 1.74. The number of the silyl groups introduced per monad by ^1H NMR analysis was 3.2.

[0107]

[Formula 16]



[0108] Next, poly (butyl acrylate) (2.5g) and the curing catalyst (Japanese East transformation make, U-220 or 75 mg) which have crosslinkable silyl groups in the both ends produced by performing it above were mixed well, and it slushed into the mold, and defoamed at the room temperature using decompression oven. The uniform rubber-like hardened material was obtained by neglecting it for seven days to a room temperature. The gel fraction was 54%.

[0109]

[Effect of the Invention] In this invention, the acrylic (meta) polymer in which manufacturing until now has an alkenyl group or a hydrolytic silyl group by a high ratio at the difficult end can be obtained simple, and those functional groups are certainly introduced into the end.

Therefore, the hardened material which was excellent in the hardening characteristic can be obtained.

[Translation done.]